

Rec'd PCT/PTO 02 MAY 2005

10/53580

PCT/JP03/14367

12.11.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

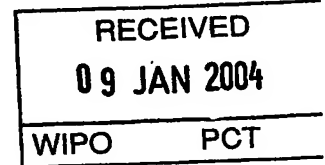
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月24日

出願番号
Application Number: 特願2003-179243
[ST. 10/C]: [JP2003-179243]

出願人
Applicant(s): 日本曹達株式会社

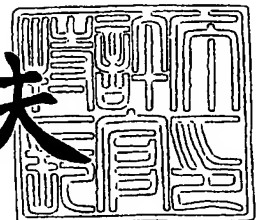


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3106032

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00057

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 18/12
C01B 13/32
C01G 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 肥高 友也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社
高機能材料研究所内

【氏名】 武田 博行

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108419

【氏名又は名称】 大石 治仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 084000

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9714964

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属－酸素結合を有する分散質、金属酸化物膜、金属酸化物膜付基体及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも 1 種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して 0.5～2.0 倍モルの水を添加する工程を有する金属－酸素結合を有する分散質の製造方法であって、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度に保持しながら、前記金属化合物を加水分解することを特徴とする金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 2】

前記反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、0℃以下の温度に保持しながら、前記金属化合物を加水分解することを特徴とする請求項 1 に記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 3】

前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度に保持した前記金属化合物の溶液に、所定量の水を添加することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 4】

前記金属化合物の加水分解開始温度以上、0℃以下の温度に保持した前記金属化合物の溶液に、所定量の水を添加することを特徴とする請求項 3 に記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 5】

前記金属化合物の溶液に、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度に冷却した水を添加することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の金属－酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 6】

前記金属化合物の溶液に、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、0℃以下

の温度に冷却した水を添加することを特徴とする請求項 5 に記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 7】

前記金属化合物の溶液に、有機溶媒で希釈した水を添加することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 8】

前記金属化合物として、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる 1 種以上の金属の化合物を用いることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 9】

前記金属化合物として、式 (I)

【化 1】



(式中、M は金属原子を表し、X は加水分解性基を表し、R は連結基を含んでもよい有機基を表す。m は金属原子 M の原子価を表し、a は、(m-b) の 0 又は正整数を表し、b は 3 以上の整数を表す。また、X は同一であっても相異なっているとしてもよく、a が 2 以上のとき、R は同一であっても相異なっているとしてもよい。) で表される化合物を用いることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかの製造方法で得られる金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項 11】

金属-酸素結合を有する分散質であって、該分散質を含む溶液が光学的に透明であることを特徴とする請求項 10 に記載の金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項 12】

有機溶媒中で凝集することなく安定して分散し、平均粒径が 1～20 nm の範囲であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の金属-酸素結合を有する

分散質。

【請求項 13】

前記有機溶媒が、エーテル系溶媒又は芳香族炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求項 12 に記載の金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項 14】

粒径分布が 0.1 ~ 50 nm の範囲の単分散であることを特徴とする請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の金属-酸素結合を有する分散質。

【請求項 15】

請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の分散質を成膜してなる金属酸化物膜。

【請求項 16】

膜表面の平均粗さが 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 15 に記載の金属酸化物膜。

【請求項 17】

膜中の炭素含有量が、元素比で 10 % 以下であることを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の金属酸化物膜。

【請求項 18】

請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の分散質を含む溶液を基体表面に塗工し、成膜することを特徴とする金属酸化物膜付基体の製造方法。

【請求項 19】

請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の分散質を含む溶液を基体表面に塗工することにより、基体表面に前記分散質の塗膜を形成する工程と、該塗膜を 200℃ 以下で乾燥する工程とを有する請求項 18 に記載の金属酸化物膜付基体の製造方法。

【請求項 20】

基体表面に金属酸化物膜が形成されてなる金属酸化物膜付基体であって、前記金属酸化物膜が、請求項 10 ~ 14 のいずれかに記載の分散質から形成された金属酸化物膜であることを特徴とする金属酸化物膜付基体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属－酸素結合を有する分散質及びその製造方法、この分散質から形成されてなる金属酸化物膜、並びに金属酸化物膜付基体及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

金属酸化物ゾルは、金属酸化物膜や化学吸着膜の形成用材料等として有用であり、透明で均質なものが要求されている。

従来、透明で均質な金属酸化物ゾルの製造方法としては、以下の（a）～（d）が知られている。

【0003】

（a）特許文献1には、1種又は2種以上の金属化合物を加水分解及び重合させて金属酸化物前駆体ゾルを製造する方法において、前記金属化合物への水の添加を－20℃以下の温度で行うことを特徴とする金属酸化物前駆体ゾルの製造方法が記載されている。

【0004】

（b）特許文献2には、チタンテトラアルコキシドを、1.0倍モル～1.7倍モルの水を用いて20～90℃の温度で加水分解する、有機溶剤溶解性の高分子量のラダー状ポリチタノキサン（ポリチタノキサン）の製造方法が記載されている。この方法は、高分子量体においても有機溶剤に溶解し、緻密な薄膜を形成する高分子量のラダー状ポリチタノキサンを提供することを目的としている。

【0005】

（c）特許文献3には、水を加えて加熱することにより部分的に加水分解した金属塩1モルに対して、0.1～2.0モルの水を含有するアルコール溶液を加え、加熱して金属塩を加水分解して金属水酸化物とし、脱水縮合した後、濃縮して金属酸化物前駆体溶液を製造する方法が記載されている。

【0006】

（d）非特許文献1～8には、ゾルーゲル法を利用して金属酸化物の薄膜を基板の表面に形成する方法が記載されている。この方法は、金属化合物を原料として

用い、それを加水分解及び重合させて金属酸化物前駆体ゾルを調製し、得られたゾルを基板表面に塗布し、基板表面に金属酸化物ゲルの薄膜を形成した後、そのゲル膜を適当な温度で加熱処理するものである。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-298769号公報

【特許文献2】

特開平1-129032号公報

【特許文献3】

特開2001-342018号公報

【非特許文献1】

日本セラミックス協会学術論文誌. , 97, 396 (1989) .

【非特許文献2】

小柴寿夫、豊橋技術科学大学博士論文 (平成5年3月)

【非特許文献3】

日本セラミックス協会学術論文誌. , 97, 213 (1989) .

【非特許文献4】

窯業協会誌. , 95, 942 (1987) .

【非特許文献5】

ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミックス・ソサイアティ (J o u r n a l o f A m e r i c a n C e r a m i c s S o c i e t y) . , 74, 1407 (1991) .

【非特許文献6】

日本セラミックス協会学術論文誌. , 98, 745 (1990) .

【非特許文献7】

フィジックス・オブ・チン・フィルム (P h y s i c s o f T i n F i l m) . , 5, 87 (1969) .

【非特許文献8】

日本セラミックス協会学術論文誌. , 102, 200 (1994) .

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した（a）～（d）の方法によれば、得られる金属酸化物ゾル中に製造に用いた水や酸、塩基が残存するため、金属化合物の加水分解生成物が安定して存在できない。そのため、反応液に酸又は塩基を添加してpHを調整したり、分散安定化剤を添加する必要があった。また、反応液に重合阻害物質である水や酸、塩基が残存したり、分解しにくい高沸点の有機物が共存するため、それらの除去のために高温加熱処理を行うと、ゲル膜の重量が減少したり、膜質の物性が低下する場合があった。さらに、加水分解・脱水縮合後の濃縮段階で金属化合物の加水分解生成物が凝集し、形成する金属酸化物膜の光透過率が低下するという問題もあった。

【0009】

本発明は、かかる従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、酸や塩基によりpHを調整したり、分散安定化剤を添加しなくても、有機溶媒中で凝集することがなく安定して分散する分散質及びその製造方法、この分散質を含む溶液から形成される、平坦性及び透明性に優れる金属酸化物膜、並びに金属酸化物膜付基体及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、（1）3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して0.5～2.0倍モルの水を添加して、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には0℃以下の温度で前記金属化合物の加水分解を行なうと、有機溶媒中において安定に分散できる金属－酸素結合を有する分散質を効率よく製造できること、（2）この分散質を用いて成膜すると膜表面が平滑で、透明な金属酸化物膜及び金属酸化物付基体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

かくして本発明の第1によれば、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を

少なくとも 1 種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して 0.5～2.0 倍モルの水を添加する工程を有する金属-酸素結合を有する分散質の製造方法であって、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度に保持しながら、前記金属化合物を加水分解することを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質の製造方法が提供される。

【0012】

本発明の分散質の製造方法においては、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、0℃以下の温度に保持しながら、前記金属化合物を加水分解するのが好ましい。

【0013】

本発明の分散質の製造方法においては、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には 0℃以下に保持しながら、前記金属化合物を加水分解する方法として、

(i) 前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には 0℃以下に保持した前記金属化合物の溶液に、所定量の水、好適には有機溶媒で希釈した水を添加する方法、及び／又は、

(ii) 前記金属化合物の溶液に、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には 0℃以下に冷却した水を添加する方法のいずれかを採用するのが好ましい。

【0014】

本発明の分散質の製造方法においては、前記金属化合物として、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン及び鉛からなる群から選ばれる 1 種以上の金属の化合物を用いるのが好ましい。

また本発明の分散質の製造方法においては、前記金属化合物として、式 (I)

【0015】

【化 2】



【0016】

(式中、Mは金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは連結基を含んでいてもよい有機基を表す。mは金属原子Mの原子価を表し、aは、 $(m-b)$ の0又は正整数を表し、bは3以上の整数を表す。また、Xは同一であっても相異なっているいてもよく、aが2以上のとき、Rは同一であっても相異なっているいてもよい。)で表される化合物を用いるのがより好ましい。

【0017】

本発明の第2によれば、本発明の製造方法で得られる金属-酸素結合を有する分散質が提供される。

本発明の分散質は、金属-酸素結合を有する分散質であって、該分散質を含む溶液が光学的に透明であるものが好ましい。

本発明の分散質は、有機溶媒中で凝集することなく安定して分散し、平均粒径が1～20 nmの範囲であるものが好ましく、前記有機溶媒が、エーテル系溶媒又は芳香族炭化水素系溶媒であるのがより好ましい。

また本発明の分散質は、粒径分布が0.1～50 nmの範囲の単分散であるものがより好ましい。

【0018】

本発明の第3によれば、本発明の分散質を成膜してなる金属酸化物膜が提供される。

本発明の金属酸化物膜は、膜表面の平均粗さが10 nm以下であるものが好ましく、膜中の炭素含有量が元素比で10%以下であるものがより好ましい。

【0019】

本発明の第4によれば、本発明の分散質を含む溶液を基体表面に塗工し、成膜することを特徴とする金属酸化物膜付基体の製造方法が提供される。

本発明の金属酸化物膜付基体の製造方法は、本発明の分散質を含む溶液を基体表面に塗工することにより、基体表面に前記分散質の塗膜を形成する工程と、該塗膜を200℃以下で乾燥する工程とを有するのが好ましい。

【0020】

本発明の第5によれば、基体表面に金属酸化物膜が形成された金属酸化物膜付基体であって、前記金属酸化物膜が本発明の分散質から形成された金属酸化物膜

であることを特徴とする金属酸化物膜付基体が提供される。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、1) 本発明の金属-酸素結合を有する分散質及びその製造方法、2) 金属酸化物膜、金属酸化物膜付基体及びその製造方法に項分けして詳細に説明する。

【0022】

1) 金属-酸素結合を有する分散質及びその製造方法

本発明の金属-酸素結合を有する分散質（以下、「分散質」という）の製造方法は、3以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも1種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して0.5～2.0倍モルの水を添加する工程を有する金属-酸素結合を有する分散質の製造方法であって、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度に保持しながら、前記金属化合物を加水分解することを特徴とする。

【0023】

(1) 金属化合物

本発明に用いる金属化合物としては、金属原子と3以上の加水分解性基から構成される化合物であれば特に制限されない。

金属原子としては3以上の加水分解性基と結合して金属化合物を形成することができるのもであればよい。例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、短周期型周期律表第IIIB族元素、同周期律表第IVB族元素、同周期律表第VB族元素、遷移金属元素及びランタニド元素からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。なかでも、金属酸化物膜等の形成用材料としての有用性の観点から、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、インジウム、スズ、タンタル、亜鉛、タングステン、及び鉛が好ましく、チタンが特に好ましい。

【0024】

加水分解性基としては、水と反応して分解する基であれば特に制約されない。例えば、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアシルオキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基

、アミノ基、又はアミド基等が挙げられる。

【0025】

炭素数1～6のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。炭素数1～6のアシルオキシ基の具体例としては、アセトキシ基、エチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。またハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

これらのなかでも、均一で透明な金属酸化物膜が得られる観点から、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基がより好ましい。

【0026】

本発明に用いる金属化合物の好ましい具体例としては、下記に示す式(I)で表される化合物が挙げられる。

【0027】

【化3】



【0028】

式(I)中、Mは金属原子を表し、Xは加水分解性基を表し、Rは連結基を含んでいてもよい有機基を表す。mは金属原子Mの原子価を表し、aは、(m-b)の0又は正整数を表し、bは3以上の整数を表す。また、Xは同一であっても相異なってもよく、aが2以上のとき、Rは同一であっても相異なってもよい。

【0029】

Rは連結基を含んでいてもよい有機基を表す。具体的には、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基、連結基を含むハロゲン化炭化水素基等が例示できる。

【0030】

炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルケ

ニル基、アリール基等を、ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基中の水素原子の1個以上がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子に置換された基等をそれぞれ例示することができる。

【0031】

連結基を含む炭化水素基及び連結基を含むハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基の炭素-炭素結合間に連結基を含む基、前記炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基の金属原子と結合する側に連結基が結合した基が挙げられる。ここで連結基としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(C=O)O-$ 又は $-(C=O)NR'-$ (R' は水素原子又はアルキル基を表す) 等が挙げられる。

【0032】

また、前記炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、連結基を含む炭化水素基及び連結基を含むハロゲン化炭化水素基は、任意の位置に置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、カルボキシ基、アミド基、イミド基、エステル基、水酸基等が挙げられる。また置換基は、同一又は相異なって複数個が結合していてもよい。

【0033】

これらの中でも、より均質で平坦な金属酸化物膜が得られる観点から、 R としては、メチル基、フッ素化アルキル基、又は連結基を含むフッ素化アルキル基であるのが好ましい。

【0034】

式(I)で表される金属化合物としてより具体的には、チタンアルコキシド等のチタン化合物；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラクロロシラン、テトラプロモシラン、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジエチルアミノ)シラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、ベンジルトリエトキシシラ

ン、 ϵ -ブチルフェニルジクロロシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、8-ブロモオクチルトリクロロシラン、3-ブロモプロピルトリクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジクロロシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)トリクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のケイ素化合物；ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド等のゲルマニウム化合物；ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等のジルコニウム化合物；アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウム化合物；等が挙げられる。これらの金属化合物は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0035】

これらの中でも、溶媒中に安定して分散する分散質を効率よく製造でき、均質で平坦な金属酸化物膜が得られる観点から、チタン化合物、ケイ素化合物、ジルコニウム化合物がより好ましく、ケイ素アルコキシド、チタンアルコキシドがさらに好ましく、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等のチタンアルコキシドが特に好ましい。

【0036】

(2) 金属化合物を少なくとも1種含む溶液

本発明においては、前記金属化合物の少なくとも1種を適当な有機溶媒に溶解又は分散させた溶液を用いる。

用いる有機溶媒としては、金属化合物の加水分解反応に対して不活性であり、

かつ、低い凝固点を有するものであれば特に制約されない。本発明においては、加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には0℃以下で加水分解を行うことから、好ましくは20℃以下の凝固点、より好ましくは-20℃以下の凝固点、さらに好ましくは-50℃以下の凝固点を有する有機溶媒の使用が望ましい。具体的には、エーテル系溶媒や芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【0037】

エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン、プロモベンゼン、クメン、テトラリン、ブチルベンゼン、シメン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、酢酸ベンジル等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、本発明の分散質が収率よく得られることから、トルエン、テトラヒドロフランの使用が特に好ましい。

【0038】

なお、金属化合物が該有機溶媒と均一に混合しない場合には、例えば、1, 2-ビス-(2-エチルヘキシルオキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6)ノニルフェニルエーテル等の界面活性剤を添加したり、攪拌処理、超音波処理等を施し、溶液を均一にすることが推奨される。

【0039】

有機溶媒の使用量は、金属化合物の急激な発熱を抑制し、溶液の攪拌が可能な流動性を有する範囲であれば特に限定されない。具体的には、金属化合物100重量部に対し、通常10～5,000重量部、好ましくは100～3,000重量部である。10重量部未満では生成する微粒子が結合した状態で成長し、粒径制御が困難になる場合がある一方で、5,000重量部を超えると溶液が希薄す

ぎて、微粒子の生成が困難となるおそれがある。

【0040】

(3) 水

本発明は、前記金属化合物の溶液に水を添加する工程を有する。

用いる水としては、中性であれば特に制限されないが、副反応を抑制する観点から、不純物含有量の少ない純水、蒸留水又はイオン交換水が好ましい。

【0041】

水の使用量は、用いる金属化合物の総モル数に対して、通常0.5～2.0倍モル、好ましくは0.6～1.6倍モルである。水の使用量が金属化合物に対し0.5倍モル未満では、金属化合物の加水分解及び縮重合が均一に進行せず、金属化合物が未反応のまま残存する一方で、2.0倍モル以上では加水分解及び縮重合過程においてゲル化又は粒子の凝集が生じやすくなる。

【0042】

水は、適当な有機溶媒に希釈して用いるのが好ましい。有機溶媒に希釈した水を用いることで、水の滴下時における局所的な発熱を防止して、金属化合物の均質な加水分解を行うことができる。水の希釈に用いる有機溶媒としては、水と相溶性のあるものが好ましい。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等が挙げられる。

【0043】

(4) 加水分解

本発明は、前記金属化合物を含む溶液中に水を添加して、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下に保持しながら、前記金属化合物を加水分解する工程を有する。前記金属化合物を加水分解するに際し、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上で、20℃以下の温度、好適には0℃以下の温度、より好適には-20℃以下の温度内で略一定とすることで、粒径分布が単分散の透明な金属-酸素結合を有する分散質の溶液を効率よく得ることができる。

【0044】

ここで、加水分解開始温度とは、金属化合物と水が接触することにより、金属

化合物の加水分解反応が進行することができる最低温度をいう。加水分解開始温度は、用いる金属化合物の水に対する反応性に依存するものであり、用いる金属化合物によって異なる。例えば、チタンテトライソプロポキシドでは、 -45°C $\sim -40^{\circ}\text{C}$ である。

【0045】

加水分解反応を行う温度は、加水分解開始温度から 20°C の温度範囲内で、用いる金属化合物の種類、反応規模等に応じて適宜設定することができる。例えば、金属化合物としてチタンテトライソプロポキシドを用いる場合には、($-45^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$) から -20°C である。また、水を複数回に分割して添加する場合には、水を分割して添加する毎に、反応液の温度を変化させてもよい。

【0046】

本発明においては、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、 20°C 以下の温度、好適には 0°C 以下の温度で前記金属化合物を加水分解する方法として、

(i) 前記金属化合物の加水分解開始温度以上、 20°C 以下の温度、好適には 0°C 以下の温度に保持した前記金属化合物の溶液に、所定量の水、好適には有機溶媒で希釈した水を添加する方法、及び／又は、

(ii) 前記金属化合物の溶液に、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、 20°C 以下の温度、好適には 0°C 以下の温度に冷却した水を添加する方法、のいずれかを採用するのが好ましい。

【0047】

(i) の方法では、前記金属化合物の溶液を前記金属化合物の加水分解開始温度以上、 20°C 以下の温度、好適には 0°C 以下の温度に保持した状態とし、そこへ、水又は水を適当量の有機溶媒で希釈した液（以下、これらをまとめて「水」ということがある）の所定量を添加する。この場合、反応液の温度が前記金属化合物の加水分解開始温度以上、 20°C 以下の温度、好適には 0°C 以下の温度に保持されるように水の添加を行う。

【0048】

水の添加方法としては、水の添加により反応系の温度が大きく変化しない方法

であれば特に制約されない。例えば、反応系の温度が大きく変化しないような滴下速度を適宜設定して、一定量の水を連続的に添加する方法や、反応系の温度が大きく変化しないように、一定量の水を複数回に分割添加する方法等が挙げられる。水の添加時間は反応規模等にも依存するが、通常10分から3時間、好ましくは15分から1時間である。

【0049】

(ii)の方法では、予め冷却しておいた水を前記金属化合物の溶液に添加する。添加する水を冷却しておくことで、水の添加による局所的な温度変化を防止して、均質、透明、かつ粒径分布が単分散（単峰性）の分散質を得ることができる。水の冷却温度は、20℃以下に冷却されていればよいが、金属化合物を加水分解するときの温度付近まで冷却されているのが好ましい。具体的には、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には0℃以下の温度、より好適には-20℃以下の温度の範囲である。

【0050】

上述した(i)又は(ii)のいずれかの方法を採用することで、本発明の目的を達成することができるが、(i)及び(ii)の方法を併用することで、より効率よく本発明の金属-酸素結合を有する分散質の溶液を得ることができる。

【0051】

水を添加した後は、原料である金属化合物が消失するまで、加水分解開始温度以上、20℃以下の温度、好適には0℃以下の温度を保持しながら反応液の攪拌を継続するのが好ましい。金属化合物の消失は、例えば、反応液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィー等により分析して確認することができる。

【0052】

以上のようにして、目的とする金属-酸素結合を有する分散質の溶液を得ることができる。このものは、所望により所定量の水をさらに添加して、さらに加水分解、脱水縮合を行うことも可能である。得られた分散質の脱水縮合を行う場合には、反応液を溶媒の還流温度まで加熱・攪拌するのが好ましい。

【0053】

本発明の製造方法によれば、透明で粒径分布が狭く、単分散の金属-酸素結合

を有する分散質の溶液を効率よく得ることができる。

本発明の製造方法によれば、多座配位化合物等の分散安定化剤を添加しなくても高濃度の金属化合物の加水分解・重合反応を行うことが可能である。従って、複雑な精製等の操作を行わなくとも、分散液中に不要な有機物を含有しない高品質・高濃度の分散質を得ることができる。

【0054】

本発明の製造方法により得られる分散質は有機物含有量が少ないものであるため、本発明の分散質を加熱処理等により分散質から有機物を脱離させて各種成形体を製造した場合、分散質の構造が破壊されにくく、残留気孔量の低い強固な金属酸化物膜が得られる。

【0055】

(5) 分散質

本発明の分散質は、本発明の分散質の製造方法により得られることを特徴とする。分散質は、一般的に分散媒に分散している微細粒子をいう。本発明の分散質は、金属化合物、好ましくは金属アルコキシドの加水分解生成物であって、有機溶媒中、酸又は塩基でpHを調整しなくても、あるいは分散安定化剤を使用しなくとも、有機溶媒中で凝集することなく安定して分散する微細粒子である。ここに、有機溶媒中で凝集することなく安定して分散するとは、金属-酸素結合を有する分散質が、有機溶媒中で不均質に凝結していない状態を表し、好ましくは溶液全体が透明で均質な状態をいう。

【0056】

用いる有機溶媒は、分散質を分散できるものであれば特に限定されない。例えば、前述した金属化合物の加水分解に用いることができる有機溶媒として例示した有機溶媒が挙げられる。

【0057】

本発明の分散質は、平均粒径が1～20nmの範囲であり、粒径分布が0.1～50nmの範囲の単分散である。本発明の分散質は、ナノメートルオーダーの平均粒径を有し、粒径分布範囲が狭く、かつ、有機溶媒中で凝集することなく安定して分散することができる。

【0058】

一般的に、可視光における高い透過率を得るための粒子径は、1～50 nmの範囲が好ましい。上述のように、本発明の分散質は平均粒径が1～20 nmの範囲であるので、透明性に優れている。すなわち、本発明の分散質を含む溶液は光学的に透明である。ここで光学的に透明とは、可視光における透過率が高いことをいう。具体的には、分散質の濃度を酸化物換算で0.5重量%とし、石英セルの光路長を1 cmとし、対照試料を有機溶媒とし、光の波長を550 nmとする条件で測定したとき、80～100%の透過率を有する状態である。

【0059】

本発明の分散質は、金属酸化物換算重量濃度が、加水分解前の金属化合物の金属酸化物換算重量濃度に対して1.2倍以上、さらには1.4倍以上であっても、溶媒中に安定に分散することができる。本発明の分散質が高濃度に分散した有機溶媒溶液を、室温以上、好ましくは80℃以下で有機溶媒を留去して、さらに高濃度の状態においても分散質粒子が凝結しない。従って、本発明の分散質を用いることにより、任意の濃度（金属酸化物換算重量濃度）の分散質溶液を調製することができる。得られる分散質溶液は保存安定性にも優れる。

【0060】

また、本発明の分散質は固体として単離することができる。一旦単離した固体状の分散質は有機溶媒に再度溶解又は分散させることができる。固体状の分散質を有機溶媒に再度溶解又は分散することにより、均質で透明な分散質溶液を得ることができる。

【0061】

本発明の分散質は、後述する金属酸化物膜や化学吸着膜の形成用材料、有機－無機複合ハイブリッドの材料として有用である。

【0062】

2) 金属酸化物膜、金属酸化物膜付基体及びその製造方法

(1) 金属酸化物膜

本発明の金属酸化物膜は、本発明の分散質を含む溶液を成膜してなることを特徴とする。

金属酸化物膜の成膜に用いる分散質溶液の濃度は、基板表面に塗布可能な濃度であれば特に制限されず、塗布方法、設定膜厚により適宜設定することができる。一般的には、酸化物に換算した重量で5～50重量%の範囲である。

【0063】

金属酸化物膜の成膜に用いる分散質溶液に用いる溶媒としては、本発明の分散質の分散性に影響を与えない溶媒であれば特に制約はない。具体的には、前記本発明の金属化合物の加水分解に用いることができる溶媒として列記したものが挙げられる。

【0064】

また、本発明の分散質を用いて金属酸化物膜を形成する場合においては、フォトマスクを併用することにより透明導電性パターンを形成することができる。この場合、レーザー発振装置を使用することもできる。レーザー光を用いた場合、照射部分以外は金属酸化物とならないので、塗布時にスクリーン印刷等を用いることなく所望のパターンを形成することができる。

【0065】

以上のようにして得られる本発明の金属酸化物膜は平滑性に優れている。本発明の金属酸化物膜の膜表面は、平均粗さが10nm以下、好ましくは5nm以下である。また、本発明の金属酸化物膜中の炭素含有量は元素比で10%以下である。本発明の金属酸化物膜は本発明の分散質から得られるものであるため、有機質の含有量が少なく、分散質の構造が破壊されにくく、残留気孔量の低い強固な金属酸化物膜となっている。さらに、本発明の金属酸化物膜は、濡れ性や撥水性、安定性にも優れる。

【0066】

本発明の金属酸化物膜は、本発明の分散質を用い、この分散質の溶液から得られる塗膜を200℃以下の温度で乾燥することにより得ることができる。そのため、プラスチック基板表面にも、高密度で平滑な膜表面を有する金属酸化物膜を形成することができる。

【0067】

(2) 金属酸化物膜付基体及びその製造方法

本発明の分散質を含む溶液を基体表面に塗工して成膜することにより、本発明の金属酸化物膜付基体を得ることができる。

【0068】

用いる基体の材質や大きさに特に制限はない。基体の材質としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、紙、繊維、皮革等が挙げられる。基体の形状も、シート状、板状、フィルム状、立体物等いかなる形状であってもよい。また、すでに塗装した基体を用いることもできる。これらのなかでも、実用途が広いことから、プラスチック基板が好ましく、シート状、板状、フィルム状のプラスチック基板がより好ましく、フィルム状プラスチック基板が特に好ましい。

【0069】

プラスチックとしては、例えば、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ニトロセルロース、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエチレン被覆紙、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレン等が挙げられる。

【0070】

また基体には、いわゆる寸度安定性を向上する目的で、温度や湿度の変化によって寸法が変化する、ポリ塩化ビニリデン系ポリマーを含む防水層を設けてもよい。さらに、ガスバリアーの目的で、有機及び／又は無機化合物の薄膜を設けてもよい。該有機化合物としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等が挙げられ、無機化合物としては、シリカ、アルミナ、タルク、パーミキュライト、カオリナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。また、その他諸機能のため基板中に各種有機及び／又は無機化合物が加えられていてもよい。

【0071】

本発明の金属化合物を含む溶液を基体表面に塗工する方法としては、特に制限されず、公知の塗工方法を採用できる。例えば、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法等が挙げられる。なかでも、塗布時にパターンニング可能なスクリーン印刷法や

オフセット印刷法、ロールコート法が好ましく、大量生産を安価に行うことのできることから、バーを用いるロールコート法、ギーサーを用いるロールコート法等のロールコート法がより好ましい。

【0072】

基体表面に塗膜を形成した後は、該塗膜を200℃以下、好ましくは150℃以下の温度で加熱・乾燥して成膜することにより、本発明の金属酸化物膜付基体を製造することができる。前記塗膜を加熱することにより、溶媒が除去（乾燥）されるとともに、前記分散質の加水分解及び脱水縮合をさらに進行させて、均質で、平坦性に優れる金属酸化物膜を形成することができる。加熱時間は特に限定されないが、通常1～120分の範囲である。

【0073】

本発明においては、前記分散質溶液の塗膜を加熱するとともに、及び／又は加熱した後に、該塗膜に光照射するのが好ましい。光照射することによって、金属酸化物膜内に残存する金属水酸化物が脱水して、より均質な金属酸化物膜を得ることができる。

【0074】

前記塗膜に紫外光もしくは可視光を照射する光源は、150nm～700nmの波長の光を発生するものであればよい。例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ナトリウムランプ等が挙げられる。なかでも、金属酸化物膜内に残存する金属水酸化物の金属－OH結合の吸収を考慮して、400nm以下の紫外光を含む光を発生する装置が好ましい。脱水反応が進行してメタロキサンネットワークが形成されている場合には、金属酸化物の結晶化を促進させることができることから、金属－O－金属結合を活性化することができる波長の光（金属酸化物膜内に残存する金属水酸化物の金属－OH結合の吸収よりもより短波長の光）を照射するのがより好ましい。

照射時間は特に限定されるものではないが、通常1分～120時間である。

【0075】

以上のようにして得られる本発明の金属酸化物膜付基体は、金属酸化物膜及び化学吸着膜の形成用材料や有機－無機複合ハイブリッド材料等として有用である

【0076】

【実施例】

次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0077】

(粒径分布及び光透過率の測定)

粒径分布及び光透過率の測定は、以下の分析装置を用いて行った。

粒径分布

ダイナミック光散乱光度計 (DLS-7000: 動的光散乱測定法、Arレーザー 75 mW、大塚電子 (株) 製)

光透過率

自記分光光度計 (U-4000、(株) 日立製作所製)

【0078】

実施例 1

1 リットルの 4 つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド (日本曹達 (株) 製 A-1: 純度 99.9%、酸化チタン換算濃度 28 重量%) 130 g (0.46 mol) を、トルエン (ナカライテスク社製) 481 g に溶解し、内部を窒素ガス置換した後に、全容をドライアイスを加えたメタノール浴 (約 -40℃) で冷却した。一方、蒸留水 (ADBANTEC GS-200 より採水) 12.4 g (0.69 mol) を脱水イソプロパノール 122 g (水分: 3.6 ppm) に溶解した溶液を冷却可能な滴下ロートに仕込み、ドライアイスを加えたメタノールにて約 -40 ~ -35℃ に冷却した。次いで、この冷却した水-イソプロピルアルコール溶液を、チタンテトライソプロポキシドのトルエン溶液中に 1.5 時間かけて滴下した。この間、反応液を約 -40 ~ -35℃ に保持した。

滴下終了後、同温度で 1 時間攪拌した後、室温で 2 時間さらに攪拌し、90 ~ 100℃ で 2 時間還流して、透明なチタンテトライソプロポキシドの加水分解重合体溶液 (酸化チタン換算濃度: 5 重量% のゾル、以下「ゾル液 1」という) を得た。この溶液の光透過率 50% の光の透過波長は 358 nm であった。またゾ

ルは、平均粒径 4.5 nm でシャープな単分散の粒径分布を有していた。

得られたゾル液 1 に含まれるゾルの粒径分布を図 1 に示す。図 1 中、横軸は粒径 (nm)、縦軸はピーク強度 (intensity (%)) をそれぞれ示す。

【0079】

実施例 2

実施例 1 で得たゾル液 1 をロータリーエバポレーターで完全に濃縮して、酸化チタン換算濃度 30 重量% の溶液 (以下「ゾル液 2」という) とした。このゾル液 2 は粘性を有する黄色透明液体であった。このゾル液 2 の 3.45 mg を採取し、熱重量分析を行なった結果、255℃ に吸熱ピーク温度、355℃ に発熱ピーク温度が観測された。熱重量分析の測定結果を図 2 に示す。図 2 中、横軸は測定温度 (Temperature/℃)、縦軸 (右) は重量減少率 (Weight/%)、縦軸 (左) は熱量の変化 (heat Flow/ μ V) をそれぞれ示す。また、①は温度変化に対する重量変化、②は温度変化に対する熱量変化をそれぞれ示す。

【0080】

実施例 3

実施例 1 で得た溶液を、表面がオゾン処理されたポリエチレンテレフタレート (PET) 基板上に、No. 3 のバーコーターを用いて塗布し、100℃ で 10 分間乾燥して、該基板上に酸化チタン膜を形成して、酸化チタン膜付の PET 基板を得た。SPM 装置 (セイコーインスツルメント社製、SPA-400 (SII)) を用いて、酸化チタン膜表面の形状を測定したところ、その表面の平均粗さは 5 nm 以下であり、平滑性に優れていることがわかった。

【0081】

比較例 1

2 リットルの四つ口フラスコ中で、チタンテトライソプロポキシド (日本曹達 (株) 製 A-1: 純度 99.9%、酸化チタン換算濃度 28 重量%) 88.3 g (0.31 mol) を、トルエン (ナカライテスク社製) 327 g に溶解し、内部を窒素ガス置換した後に、全容をドライアイスを加えたメタノール浴 (約 -75℃) で冷却した。そこへ、別途調製したイソプロパノール 76 g で希釈したイオ

ン交換水 8.5 g ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 1.5 \text{ mol/mol}$) の混合溶液を撈拌しながら 90 分間で滴下した。滴下中のフラスコの液温を $-75 \sim -70^\circ\text{C}$ に保持した。滴下終了後、 -70°C で 30 分間撈拌した後、更に 3 時間かけて室温まで昇温して 1 時間撈拌したところ無色透明の液体を得た。この液体 (反応液) を $90 \sim 100^\circ\text{C}$ で 2 時間還流して無色透明な酸化チタン換算濃度 5 重量% のゾル (以下、「ゾル液 3」という) を得た。ゾル液 3 には、1 次粒子の平均粒径 5.3 nm、2 次粒子の平均粒径 28.5 nm、3 次粒子の平均粒径 187 nm からなる粒径と広範囲の粒度分布を有する粒子の複合物からなるゾルの溶液であった。ゾル液 3 に含まれるゾルの粒径分布を図 3 に示す。図 3 中、横軸は粒径 (nm)、縦軸は ($f(I_s(\%))$) をそれぞれ示す。

【0082】

【発明の効果】

本発明によれば、酸や塩基により pH を調整したり、分散安定化剤を添加しなくとも有機溶媒中で凝集することがなく安定して分散する、粒径分布が狭く、かつ単峰性の分散質を効率よく得ることができる。

本発明の分散質は、光学材料用の金属酸化物膜や化学吸着膜の製造原料として有用である。

本発明の金属酸化物膜及び金属酸化物膜付基体は、本発明の分散質から形成されるものであって、平坦性及び透明性に優れる。また、炭素含有量が少ないので、残留気孔量の低い強固な金属酸化物膜である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 1 のゾル液 1 の粒径分布を示す図である。

【図 2】

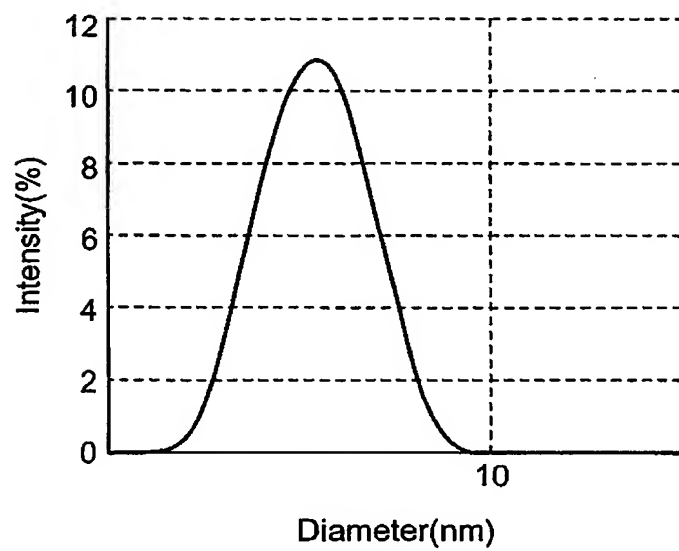
図 2 は、実施例 2 のゾル液 2 の熱重量分析を示すグラフ図である。

【図 3】

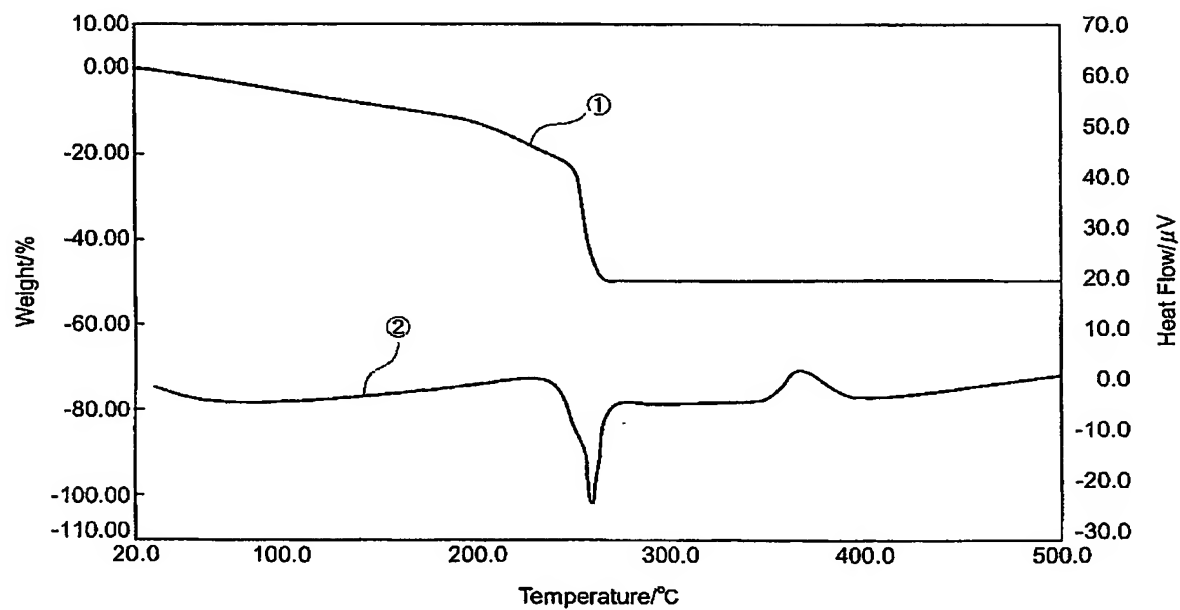
図 3 は、比較例 1 のゾル液 3 の粒径分布を示す図である。

【書類名】 図面

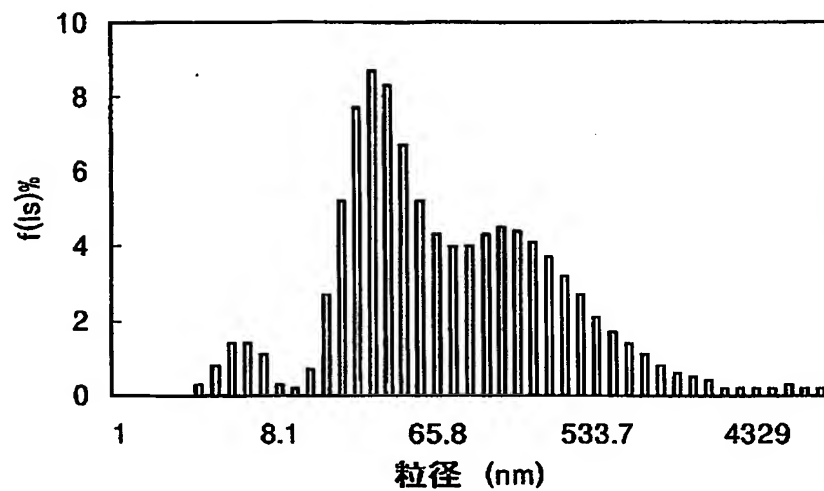
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

酸や塩基により pH を調整したり、分散安定化剤を添加しなくても、有機溶媒中で凝集することがなく安定して分散する分散質及びその製造方法、この分散質を含む溶液から形成される、平坦性及び透明性に優れる金属酸化物膜、並びに金属酸化物膜付基体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

3 以上の加水分解性基を有する金属化合物を少なくとも 1 種含む溶液に、該金属化合物の総モル数に対して 0.5 ～ 2.0 倍モルの水を添加して、前記金属化合物を加水分解するに際し、反応液の温度を、前記金属化合物の加水分解開始温度以上、20℃以下の温度に保持することを特徴とする金属-酸素結合を有する分散質の製造方法、この方法で得られる金属-酸素結合を有する分散質、該分散質を含む溶液を成膜してなる金属酸化物膜、基体表面に、本発明の分散質から形成された金属酸化物膜を有する金属酸化物膜付基体及びその製造方法。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-179243
受付番号	50301049087
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 6月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 6月24日

次頁無

特願2003-179243

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名

日本曹達株式会社